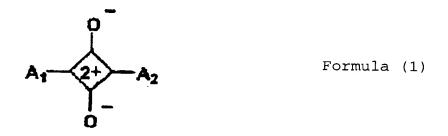
- (19) Japanese Patent Office (JP)
- (12) Unexamined Patent Publication (A)
- (11) Unexamined Patent Publication No.: JP-A-2000-345059
- (43) Date of Publication: December 12, 2000
- (21) Application No.: 11-158094
- (22) Date of Application: June 4, 1999
- (71) Applicant: Konica Corporation
- (72) Inventors: Mari Honda, Mari Tanaka, Yoriko Nakayama and Hiroshi Kita
- (54) Title of the Invention:

Silver halide color photographic photosensitive material, color toner, organic EL element, ink, heat-sensitive recording material, optical recording medium, color filter, and squarylium compounds

[Claim 1] A silver halide photographic photosensitive material, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the following formula (1):



wherein at least one of  $A_1$  and  $A_2$  is a group represented by any one of the following formulae (2) to (12), and  $A_1$  and  $A_2$  may be the same or different from each other,

wherein  $R^{10}$  to  $R^{30}$  are a hydrogen atom or a monovalent substituent,  $L^5$  is a nitrogen atom or  $-CR^{31}$ -,  $L^6$  is a nitrogen atom or  $-CR^{32}$ =,  $L^7$  is a nitrogen atom or  $-CR^{33}$ =, where  $R^{31}$ ,  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are a hydrogen atom or a monovalent substituent, m and n are from 0 to 4, r and q are from 0 to 2, and p is from 0 to 3.

[Claim 2] The silver halide photographic photosensitive material as defined in Claim 1, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12).

[Claim 3] A color toner, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the formula (1).

[Claim 4] The color toner as defined in Claim 3, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12).

[Claim 5] An organic EL element, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the formula (1).

[Claim 6] The organic EL element as defined in Claim 5, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12).

[Claim 7] An ink, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the formula (1).

[Claim 8] The ink as defined in Claim 7, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12).

[Claim 9] A heat-sensitive recording material, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the formula (1).

[Claim 10] The heat-sensitive recording material as defined in Claim 9, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12).

[Claim 11] An optical recording medium, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the formula (1).

[Claim 12] The optical recording medium as defined in Claim 11, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to

(12).

[Claim 13] A color filter, characterized by containing at least one member of squarylium compounds of the formula (1). [Claim 14] The color filter as defined in Claim 13, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12). [Claim 15] A squarylium compound represented by the formula (1).

[Claim 16] The squarylium compound as defined in Claim 15, characterized in that both  $A_1$  and  $A_2$  in the formula (1) are groups selected from the formulae (2) to (12).

(Translation of paragraphs [0039] to [0040])
[0039] In the formulae (2) to (12), R<sup>10</sup> to R<sup>30</sup> are a
hydrogen atom or a monovalent substituent. As the
monovalent substituent, for example, a halogen atom (e.g. a
fluorine atom or a chlorine atom), an alkyl group (e.g.
methyl, ethyl, butyl, pentyl, 2-methoxyethyl,
trifluoromethyl or 2-ethylhexyl), an aryl group (e.g.
phenyl or benzoyl), an alkoxy group (e.g. methoxy, ethoxy
or butoxy), an alkoxycarbonyl group (e.g. methoxycarbonyl
or I-propoxycarbonyl), an acyloxy group (e.g. acetyloxy or
ethylcarbonyloxy), a carbamoyl group (e.g. methyl carbamoyl,
ethyl carbamoyl, butyl carbamoyl or phenyl carbamoyl, a
sulfamoyl group (e.g. sulfamoyl, methyl sulfamoyl, dimethyl
sulfamoyl or phenyl sulfamoyl), an alkylthio group (e.g.

methylthio, ethylthio or octylthio), an arylthio group (e.g. phenylthio or p-tolylthio), an amino group (e.g. amino, methylamino, diethylamino or methoxyethylamino), an acylamino (e.g. acetylamino, chloroacetylamino, propionylamino, benzoylamino or trifluoroacetylamino), an alkylureido group (e.g. methylureido, ethylureido, methoxyethylureido or dimethylureido), an arylureido group (e.g. phenylureido), an alkylsulfonamide group (e.g. methanesulfonamide, ethanesulfonamide, butanesulfonamide, trifluoromethylsulfonamide or 2,2,2trifluoroethylsulfonamide), an arylsulfonamide group (e.g. phenylsulfonamide or tolylsulfonamide), an alkylaminosulfonylamino group (e.g. methylaminosulfonylamino or ethylaminosulfonylamino), an arylaminosulfonylamino group (e.g. phenylaminosulfonylamino), a hydroxy group, a cyano group, a nitro group, or a heterocyclic group (e.g. pyridyl, pyrimidyl, pyrazil, pyrrolyl, indolyl, thiazolyl, quinolyl or thienyl), may be mentioned. The heterocyclic group may further have a substituent or a condensed ring, and these may further have a substitutent. Further, these may be bonded to each other to form a 5- or 6-menbered ring.

(Translation of paragraph [0040])

[0040] Specific examples of exemplary dyes as the squarylium compound of the present invention will be described below. However, it should be mentioned that the present invention is by no means restricted thereto.

(Specific examples of the squarylium compound are described in paragraphs [0041] to [0051].)

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-345059 (P2000-345059A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000.12.12)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·-7J-ド(参考)
C09B	23/00			C 0 9 B	23/00		L	2H005
B41M	5/26	•		C07C	13/06		,	2H023
	5/38			G03C	1/40			2 H 1 1 1
C 0 7 C	13/06				1/83			4H006
G03C	1/40			G11B	7/24		516	4H056
		·	審査請求	未請求請求	関の数16	OL	(全 40 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号

(22)出願日

特願平11-158094

(71)出顧人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

平成11年6月4日(1999.6.4)

(72)発明者 本多 真理

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

(72)発明者 田中 真理

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

(72) 発明者 中山 依子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、カラートナー、有機EL素子、インク、感熱記録材料、光記 録媒体、カラーフィルター、及びスクアリリウム化合物

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 色再現性上好ましい色相を有し、最適な分子 吸光特性を有し、耐光性、耐熱性、耐湿性などの画像堅 牢性が良好であり、モル吸項係数が大きく画像の最大濃 度が良好で優れた色素、それを用いた感熱転写記録材 料、感熱転写記録方法、インクジェット記録液、インク ジェット記録方法、電子写真画像形成方法、カラートナー、光記録媒体、カラーフィルター及びカラーフィルターの製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表されるスクアリリウム化合物の少なくとも一種を含有する。

一般式(1)

(t)H<sub>B</sub>C<sub>4</sub>
OH O OH N

〔式中、A,及びA,の少なくとも1つは、下記一般式

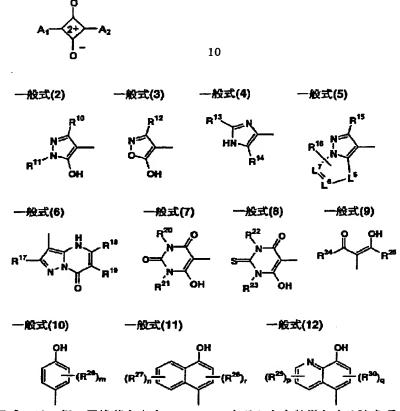
### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (1) で表されるスクアリリ ウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とす るハロゲン化銀写真感光材料。

### 【化1】

## 一般式(1)

(2) ~ (12) で表される基であり、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>は互 いに、同じであっても異なっていても良い。 【化2】



20

式中R"~R"は水素原子或いは一価の置換基を表す。 L'は窒素原子あるいは-CR"-を表し、L'は窒素原 子あるいは-CR<sup>n</sup>=を表し、及びL'は窒素原子ある いは-CR<sup>n</sup>=を表し、R<sup>n</sup>、R<sup>n</sup>及びR<sup>n</sup>は水素原子 あるいは一価の置換基を表す。m及びnは0~4、r及 び q は 0 ~ 2 、 p は 0 ~ 3 を表す。 ]

【請求項2】 前記一般式 (1) において、A,及びA, がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる基で あることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真 感光材料。

【請求項3】 前記一般式(1)で表されるスクアリリ ウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とす るカラートナー。

【請求項4】 前記一般式(1)において、A1及びA2 がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる基で あることを特徴とする請求項3記載のカラートナー。

前記一般式(1)で表されるスクアリリ ウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とす る有機EL素子。

【請求項6】 前記一般式(1)において、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub> がともに前記一般式(2)~(12)から選ばれる基で あることを特徴とする請求項5記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記一般式(1)で表されるスクアリリ ウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とす るインク。

【請求項8】 前記一般式(1)において、A,及びA2 がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる基で あることを特徴とする請求項7記載のインク。

【請求項9】 前記一般式(1)で表されるスクアリリ ウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とす る感熱記録材料。

【請求項10】 前記一般式(1)において、A,及び A<sub>2</sub>がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる 基であることを特徴とする請求項9記載の感熱記録材 料。

【請求項11】 前記一般式(1)で表されるスクアリ リウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴と する光記録媒体。

【請求項12】 前記一般式(1)において、AI及び Azがともに前記一般式 (2) ~(12)から選ばれる 30 基であることを特徴とする請求項11記載の光記録媒 体。

---

前記一般式(1)で表されるスクアリ 【請求項13】 リウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴と するカラーフィルター。

【請求項14】 前記一般式 (1) において、A.及び A<sub>2</sub>がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる 基であることを特徴とする請求項13記載のカラーフィ ルター。

【請求項15】 前記一般式 (1) で表されるスクアリ リウム化合物。

【請求項16】 前記一般式(1)において、A<sub>1</sub>及び A<sub>1</sub>がともに前記一般式(2)~(12)から選ばれる 基であることを特徴とする請求項15記載のスクアリリ ウム化合物。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

🖹 【発明の属する技術分野】本発明は新規なスクアリリウ ム化合物及びそのスクアリリウム化合物を含有するハロ ゲン化銀写真感光材料、カラートナー、有機EL素子、 インク、感熱記録材料、カラーフィルター、及び光記録 媒体に関する。

### [0002]

【従来の技術】染料や顔料として知られている色素は、 繊維の染色材、樹脂や塗料の着色材、写真、印刷、複写 機、プリンターにおける画像形成材、カラーフィルター の光吸収材などの様々な用途で広範に利用されている。 近年ではインクジェット、電子写真、銀塩写真、感熱転 写等を用いたカラーハードコピー用画像形成色素が種々 提案され、またエレクトロニクスイメージングの進展に 伴い、固体撮像管やカラー液晶テレビ用フィルター用色 素や半導体レーザーを利用した光記録媒体用色素等の需 30 要が増大しており、色素の利用分野が拡大している。

【0003】近年ハロゲン化銀写真感光材料には、優れ た鮮鋭性や色再現性などの高画質特性が要求されてい る。また、よりいっそうの処理時間の短縮、即ち超迅速 処理適性が要求されている。このような写真感光材料に 要求されている高画質特性と超迅速処理特性を実現させ るために当業界においては写真感光材料の一層の薄膜 化、ハロゲン化銀や添加剤の最適化の努力がなされてき た。

【0004】一般的にハロゲン化銀写真感光材料中に画 40 質の向上や感光性乳剤の感度調整の目的で染料を含有さ せることはよく知られていることであり、例えばハレー ション防止、イラジエーション防止、光吸収フィルター に使用されている。また、最近ではカラー写真感光材料 における黄色コロイド銀の代替を目的とした染料(以下 Y C染料と称す)やX線写真感光材料におけるクロスオ ーバーカット層の染着染料、印刷写真感光材料における 非感光性乳剤層を染着する染料等その用途は広がってい る。

その使用目的に応じて良好な吸収スペクトル特性を有す ることは勿論、例えば現像処理中に完全に脱色され、現 像処理中に感光材料から容易に溶出され、処理後には染 料による残色汚染を生じることがなく、その他感光性乳 剤に対してカブリ、減感等の悪影響を及ぼすことがな く、また着色された層から他層へ拡散することがなく、 さらには感光材料中あるいは乳剤塗布液中において経時 安定性にも優れていて変褪色を起こさないこと等の諸条 件を満足させるものでなければならない。

10 【0006】これらの諸条件を満足させる目的で従来か ら多数の染料が提案されており、例えば、アゾ染料をは じめ、英国特許第506,385号、および特公昭39 -22069号にはオキソノール染料、米国特許第2. 493, 747号にはメロシアニン染料、同1,84 5,404号にはスチリル染料等様々な染料がが提案さ れている。

【0007】しかし、これらの化合物は処理工程におけ る脱色性の点で不十分であり処理後に色汚染を残すとい う欠点を有していたり、処理の迅速化や処理液組成の改 良、あるいは写真乳剤組成の改良などの諸要因の変更が あった場合に、その脱色性、また耐拡散性という点でも 十分とはいえず、保存時に他層へ拡散して感度、カブリ 等の写真性能に悪影響を与えていた。

【0008】一方、近年、有機EL素子は自己発光型で あるために視野角が広く、視認性が高く、更には薄膜型 の完全固体素子であるために省スペース等の観点から注 目され、実用化研究への展開が開始されている。しかし ながら、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向 上や、経時での有機薄膜の安定性の付与など解決すべき 問題は多数ある。

【0009】これまで、様々な有機EL素子が報告され ている。種々の積層構造の採用により高効率化の実現 が、またドーピング法をうまくコントロールすることに より耐久性の向上が報告されている。ただし、低分子集 合体の場合、長時間における経時での膜状態の変化が生 じることが報告されており、膜の安定性に関して本質的 な問題点を抱えている。

【0010】また、上記色素をインクジェット用のイン クに使用する場合、種々の記録方式 (1:ピエゾ素子の 電気-機械変換により液滴を圧力吐出させる方式、2: 電気-熱変換により気泡を発生させて液滴を圧力吐出さ せる方式、3:静電力により液滴を吸引吐出させる方式 など)に適合すること、高い記録濃度を有し色調が良好 であること、耐光性や耐熱性及び耐水性といった画像堅 牢性に優れること、被記録媒体に対して定着が速く記録 後に滲まないこと、インクとしての保存性に優れている こと、毒性や引火といった安全性に問題がないこと、安 価であることなどが要求される。このような観点から種 々のインクジェット用記録液が提案、検討されている

【0005】このような目的に用いられる染料としては 50 が、要求の多くを同時に満足するような記録液はきわめ

て限られている。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラッ クを用いたカラー画像記録においては、例えばC. I. インデックスに記載されている従来から公知のC. I. ナンバーを有する染料、顔料が広く検討されてきた。 C. I. アシッドレッド52のようなキサンテン系、 C. I. ダイレクトレッド20のようなアゾ系の水溶性 染料を使用したものが知られているが、前者は耐光性の ような堅牢性に問題を有し、後者は色調の鮮明性に欠け るといった色再現性に関する分光吸収特性の問題を有し ていた。

【0011】更に、上記色素をカラートナーに使用する 場合を考える。電子写真方式を利用したカラーコピア、 カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子 中に着色材分散させてなるトナー、又は樹脂粒子表面に 着色剤を付着させてなるトナーが用いられている。樹脂 表面に着色材を付着させる方法は、表面のみの着色であ るため十分な着色効果を得ることは難しい。また、着色 材の表面から離脱することで帯電性能が変化したり、定 着ローラー表面を汚染するという問題も発生する。その ため、粒子内部に着色材を分散させたトナーが広く用い 20 られている。かかるカラートナーに要求される性能とし て、色再現性と、Over HeadProjecto r (以下OHP) における画像の透過性、耐光性が挙げ られる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが 特開昭62-157051号、同62-255956号 及び特開平6-118715号に開示されているが、こ れらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため 凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題 となっている。一方、染料を着色材として使用したトナ 一が特開平3-276161号、同2-207274 号、同2-207273号に開示されているが、これら のトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、 耐光性に問題がある。

【0012】上記色素の用途の中で感熱転写記録は、操 作や保守が容易であること、装置の小型化、低コスト化 が可能なこと、更にランニングコストが安いこと等の利 点を有している。感熱転写記録によって得られた画像の 安定性、特に定着性や耐光性を改良する目的でキレート 化可能な熱拡散性色素 (以下キレート色素と記す) を用 いる感熱転写記録材料及び画像形成方法が提案されてお り、例えば特開昭59-78893号、同59-103 49号、同60-2398号の公報に記載されている。 上記特許で開示されているキレート色素は、アゾ色素を 配位子として金属イオンに2座配位又は3座配位して形 成した金属キレート色素である。これらのキレート色素 を用いて形成された画像は耐光性や定着性に優れている が、感熱転写記録材料の感度や材料自体の保存性の点で は十分に満足するものではなく、更に改良が望まれてい た。またアゾ色素自体の色相とキレート形成した後のキ レート色素の色相の差が大きいため画像形成時のキレー 50

ト反応が不十分な場合には不所望の2次吸収が生じた り、形成されたキレート色素自体の不整吸収のために、 フルカラー画像を得る場合に色再現上更に改良すること が望まれている。

【0013】一方、近年、情報量の急速な増大に伴い、 大容量の光記録媒体が脚光を浴びている。安価な半導体 レーザにより容易に、かつ高密度に情報記録できる有機 光記録媒体には、赤色から近赤外領域の光を吸収する長 波長吸収色素が利用されている。従来、種々の色素の中 から吸収、反射特性に優れたシアニン色素がこの用途に 用いられてきたが、耐光性等の保存性が低いため、経時 で情報が失われたり、書き込めなくなる欠点があった。 このような問題を解決するために、例えば米国特許第 3, 432, 300号、同4, 050, 938号、公開 特許公報昭60-118748号、同63-19924 8号、平2-300288号等に光安定剤、あるいは光 安定化方法が記載されているが、十分な保存安定性を得 るには至っていない。また、公開特許公報昭64-44 786号、平2-76884号、同5-17701号に は保存安定性に優れた金属キレート色素が記載されてい るが、吸収波長が長波長過ぎるため光記録媒体等の用途 に用いることはできない。

【0014】また、カラーフィルタは高い透明性が必要 とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれ る方法が行われてきた。たとえば、被染色性の感光性物 質をガラス等の基板に塗布し、続いて一つのフィルタ色 のパターン露光を行い、未露光部分を現像工程で洗い取 って残ったパターン部分を該フィルタ色の染料で染色す るといった操作を全フィルタ色について順次繰り返すこ とにより、カラーフィルタを製造することができる。こ の方法は染料を使用するために透過率が高く、カラーフ イルタの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に 限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い色材が望ま れていた。そこで、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優 れる有機顔料が用いられるようになったが、顔料を用い たカラーフィルタでは染料のような光学特性を得ること は困難であった。

【0015】上記のそれぞれの用途に使用可能な色素に は、共通して次のような性質を具備していることが望ま 40 れている。即ち、色再現性上好ましい色相を有するこ と、最適な分光吸収特性を有すること、耐光性、耐湿 性、対薬品性などの画像堅牢性が良好であること、モル 吸光計数が大きいこと等が挙げられる。

### [0016]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は色再現 性上好ましい色相を有し、最適な分子吸光特性を有し、 耐光性、耐熱性、耐湿性などの画像堅牢性が良好であ り、モル吸項係数が大きく画像の最大濃度が良好で優れ た色素、それを用いた感熱転写記録材料、感熱転写記録 方法、インクジェット記録液、インクジェット記録方



-

法、電子写真画像形成方法、カラートナー、光記録媒体、カラーフィルター及びカラーフィルターの製造方法を提供することに有る。

### [0017]

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下 の構成により達成された。

【0018】1. 下記一般式(1)で表されるスクアリリウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

[0019]

【化3】



【0020】式中、 $A_1$ 及び $A_2$ の少なくとも1つは、下記一般式(2)  $\sim$  (12) で表される基であり、 $A_1$ 及び $A_2$ は互いに、同じであっても異なっていても良い。【0021】

10 【化4】

【0023】2. 前記一般式 (1) において、A.及びA.がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる 基であることを特徴とする前記1記載のハロゲン化銀写 真感光材料。

【0024】3. 前記一般式 (1) で表されるスクアリ リウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴と するカラートナー。

【0025】4. 前記一般式 (1) において、A.及びA.がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる基であることを特徴とする前記3記載のカラートナー。【0026】5. 前記一般式 (1) で表されるスクアリリウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機EL素子。

【0027】6. 前記一般式 (1) において、A<sub>1</sub>及び A<sub>2</sub>がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる 基であることを特徴とする前記5記載の有機EL素子。 【0028】7. 前記一般式(1)で表されるスクアリ リウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴と するインク。

【0029】8. 前記一般式 (1) において、 $A_1$ 及び  $A_2$ がともに前記一般式 (2)  $\sim$  (12) から選ばれる 基であることを特徴とする前記 7 記載のインク。

【0030】9. 前記一般式 (1) で表されるスクアリリウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【0031】10. 前記一般式 (1) において、 $A_i$ 及  $VA_i$ がともに前記一般式 (2)  $\sim$  (12) から選ばれ る基であることを特徴とする前記 9 記載の感熱記録材料。

【0032】11. 前記一般式 (1) で表されるスクア リリウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴 とする光記録媒体。

【0033】12. 前記一般式(1)において、A<sub>1</sub>及 30 びA<sub>2</sub>がともに前記一般式(2)~(12)から選ばれ る基であることを特徴とする前記11記載の光記録媒 体。



【0034】13. 前記一般式(1)で表されるスクアリリウム化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするカラーフィルター。

【0035】14. 前記一般式 (1) において、 $A_1$ 及  $UA_2$ がともに前記一般式 (2)  $\sim$  (12) から選ばれ る基であることを特徴とする前記13記載のカラーフィルター。

【0036】15. 前記一般式 (1) で表されるスクア リリウム化合物。

【0037】16. 前記一般式 (1) において、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>がともに前記一般式 (2) ~ (12) から選ばれる基であることを特徴とする前記15記載のスクアリリウム化合物。

【0038】以下、本発明を詳細に説明する。

(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ブ チルカルバモイル、フェニルカルバモイルなど)、スル ファモイル基(例えばスルファモイル、メチルスルファ モイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモ イル等)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ、エチル 30 チオ、オクチルチオ等)、アリールチオ基(例えばフェ ニルチオ、p-トリルチオ等)、アミノ基 (例えばアミ ノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、メトキシエチルア ミノ等)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ク ロロアセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイル アミノ、トリフルオロアセチルアミノ等)、アルキルウ レイド基(例えばメチルウレイド、エチルウレイド、メ トキシエチルウレイド、ジメチルウレイド等)、アリー ルウレイド基 (例えばフェニルウレイド等)、アルキル スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、エタ ンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、トリフルオ ロメチルスルホンアミド、2, 2, 2-トリフルオロエ チルスルホンアミド等)、アリールスルホンアミド基

(例えばフェニルスルホンアミド、トリルスルホンアミド等)、アルキルアミノスルホニルアミノ基 (例えばメチルアミノスルホニルアミノ、エチルアミノスルホニルアミノ基 (例えアミノ等)、アリールアミノスルホニルアミノ基 (例え

ばフェニルアミノスルホニルアミノ等)、ヒドロキシ 基、シアノ基、ニトロ基、複素環基(例えばピリジル、ピリミジル、ピラジル、ピロリル、インドリル、ピラゾ リル、イミダゾリル、フリル、オキサゾリル、チアゾリル、キノリル、チエニル等)が挙げられる。該複素環基上には更に置換基を有していても良く、縮合環を有していても良く、これらは更に置換基を有してもよく、更に 互いに結合して5員又は6員の環を形成してもよい。

【0040】本発明のスクアリリウム化合物である例示 10 色素の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定 されるものではない。

[0041]

【化5】

1-2

NH

O

NH

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n)

【0042】 【化6】

1-12

$$(C_2H_3(t))$$
 $(C_2H_4)_2$ 
 $(C_2H_4)_2$ 
 $(C_2H_4)_2$ 

[0043]

【化7】

14

[0044]

[0045]

443

【化9】

【0046】 【化10】

- - CA

$$1 - 29$$

29

$$C_{2}H_{5} O^{-}$$
 $C_{2}H_{5} O^{-}$ 
 $C_{3}H_{7}(I)$ 
 $C_{2}H_{5} O^{-}$ 
 $C_{3}H_{7}(I)$ 
 $C_{5}H_{11}(I)$ 
 $C_{5}H_{11}(I)$ 
 $C_{5}H_{11}(I)$ 
 $C_{5}H_{11}(I)$ 

$$1-30 \\ C_{g}H_{11}(t) \\ C_{g}H_{11}C_{g} \\ C_{g}H_{11}(t) \\ C_{g}H_{11}($$

[0048] [化12]

【0050】 【化14】

1 - 44

【0051】 【化15】

1-45

1-46

1-47

1-48

1 - 50

1 - 51

【0052】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、カラーパー、印刷用フィルム、及び医療用レントゲンフィルムなどのハロゲン化銀感光材料、医療用のレーザーイメージャーの出力用、及び印刷用イメージセッター出力用等の熱現像感光材料の他に、近赤外光による記録、特に半導体レーザーを用いた記録材料或いは、印刷用刷版、及びフォトレジスト材料なども包含する。本発明のスクアリリウム化合物は、適当な有機溶媒に溶解して親水性コロイド液に添加しても良く、又は固体微粒子分散体として添加しても良い。本発明の化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料を構成する層のうち感光性乳剤層にも、乳剤層上層、乳剤層下層、保護層、支持体下塗層、バッキング層などの非感光性親水性コロイド層にも用いることができる。

【0053】トナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0054】本発明においては、トナーに対して流動性向上、帯電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10~500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1~20重量%添加するのが好ましい。

【0055】離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレンープロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウバワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1~5重量%添加することが好ましい。

【0056】荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

【0057】キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁



性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料 粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアの いずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体 積平均粒径で30~150μmが好ましい。

【0058】本発明のトナーが適用される画像形成方法 としては、特に限定されるものではないが、例えば感光 体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画 像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中 間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成 する方法等があげられる。

【0059】有機EL素子とは、蛍光性有機化合物を含 む薄膜を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、前記薄膜に 電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子 (エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する 際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子で ある。

【0060】有機EL素子の特徴は、10V程度の低電 圧で100~10000cd/m<sup>2</sup>程度の高輝度の面発 光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することに 20 より青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0061】一方、有機EL素子の問題点は、発光寿命 が短く、保存耐久性、信頼性が低いことであり、この原 因としては、

### 1. 有機化合物の物理的変化

(結晶ドメインの成長などにより界面の不均一化が生 じ、素子の電荷注入能の劣化、短絡・絶縁破壊の原因と なる。特に分子量500以下の低分子化合物を用いると 結晶粒の出現・成長が起こり、膜性が著しく低下する。 また、ITO等の界面が荒れていても、顕著な結晶粒の 30 ールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメ 出現・成長が起こり、発光効率の低下や、電流のリーク を起こし、発光しなくなる。また、部分的非発光部であ るダークスポットの原因にもなる。)

### 2. 陰極の酸化・剥離

(電子の注入を容易にするために仕事関数の小さな金属 としてNa、Mg、Alなどを用いてきたが、これらの 金属は大気中の水分や酸素と反応したり、有機層と陰極 の剥離が起こり、電荷注入ができなくなる。特に高分子 化合物などを用い、スピンコートなどで成膜した場合、 成膜時の残留溶媒や分解物が電極の酸化反応を促進し、 電極の剥離が起こり部分的な非発光部を生じさせる。)

### 3. 発光効率が低く、発熱量が多いこと

(有機化合物中に電流を流すので、高い電界強度下に有 機化合物を置かねばならず、発熱からは逃れられない。 その熱のため、有機化合物の溶融・結晶化・熱分解など により素子の劣化・破壊が起こる)

4. 有機化合物層の光化学的変化・電機化学的変化 などが挙げられる。

【0062】特に、青色発光素子に関しては、信頼性が 高く安定な素子を提供する青色発光材料は少ない。一般 50 1,3-ジメチルー2-イミダブリジノン等)、スルホ

に、青色発光材料は結晶性が高い。例えば、ジフェニル アントラセンは高い蛍光量子収率を持つにも関わらず、 結晶性が高く、この化合物を発光材料に用いて、素子を 作製しても高輝度・高効率で信頼性の高い素子を提供で きなかった。

26

【0063】また、赤色発光材料はそもそも赤色に発光 する化合物が少なく、発光輝度と寿命を両立するものは 今のところ見つかっていないのが現状である。

【0064】本発明のスクアリリウム化合物を含有する した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成 10 インクジェット記録液は水系インクジェット記録液、油 系インクジェット記録液、固体(相変化)インクジェッ ト記録液等の種々のインクジェット記録液に用いること が出来る。

【0065】水系インクジェット記録液は、本発明のス クアリリウム化合物の他に溶剤として水と水溶性有機溶 媒を一般に使用する。水溶性有機溶媒の例としては、ア ルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパ ノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノー ル、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノー ル、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノー ル、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例え ば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピ レングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピ レングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオー ル、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオー ル、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ チレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ チルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテ ル、ジェチレングリコールモノブチルエーテル、プロピ レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ ールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメ チルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエー テル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロ ピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類 (例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ト 40 リエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、 N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチ ルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミ ン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミ ン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリ アミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド 類 (例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムア ミド、N、N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類 (例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリド

ン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、

---

27

キシド類 (例えば、ジメチルスルホキシド等) 、スルホン類 (例えば、スルホラン等) 、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0066】上記のような水系インクジェット記録液に おいて、色素はその溶媒系に可溶であればそのまま溶解 して用いることができる。一方、そのままでは不溶の固 体である場合、本発明の化合物を種々の分散機(例え ば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミ ル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイド ミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミ ル、オングミル等)を用いて微粒子化するか、あるいは 可溶である有機溶媒に色素を溶解した後に、高分子分散 剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることが できる。さらに、そのままでは不溶の液体または半溶融 状物である場合、そのままかあるいは可溶である有機溶 媒に溶解して、高分子分散剤や界面活性剤とともにその 溶媒系に分散させることができる。このような水系イン クジェット記録液の具体的調製法については、例えば特 開平5-148436号、同5-295312号、同7 - 9 7 5 4 1 号、同 7 - 8 2 5 1 5 号、同 7 - 1 1 8 5 8 4 号等の公報に記載の方法を参照することができる。

【 O O 6 7 】油系インクジェット記録液は、本発明の色素の他に溶媒として有機溶媒を使用する。

【0068】油系インクジェット記録液の溶媒の例とし ては、上記水系インクジェット記録液において水溶性有 機溶媒として例示したものに加えて、アルコール類(例 えば、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、フ エニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコー ル、フルフリルアルコール、アニルアルコール等)、エ ステル類 (エチレングリコールジアセテート、エチレン グリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレン グリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレン グリコールジアセテート、酢酸エチル、酢酸アミル、酢 酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチ ル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息 香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸ブチル、ミリ スチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリ ブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン 酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジ エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタ ル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロ ピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ (2-メトキ シエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチ ル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマ ル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸-3-ヘ キセニル等)、エーテル類(例えば、ブチルフェニルエ ーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテル 等)、ケトン類(例えば、ベンジルメチルケトン、ベン ジルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノ ン等)、炭化水素類(例えば、石油エーテル、石油ベン

ジル、テトラリン、デカリン、ターシャリーアミルベンゼン、ジメチルナフタリン等)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド等)が挙げられる。

【0069】上記のような油系インクジェット記録液において、色素はそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0070】このような油系インクジェット記録液の具体的調製法については、特開平3-231975号、特表平5-508883号等の公報に記載の方法を参照することができる。

【0071】固体(相変化)インクジェット記録液は、本発明の化合物の他に溶媒として室温で固体であり、かつインクの加熱噴射時には溶融した液体状である相変化溶媒を使用する。

【0072】このような相変化溶媒としては、天然ワッ クス(例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワ ックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワック ス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレ シン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワッ クス、ペトロラクタム等)、ポリエチレンワックス誘導 体、塩素化炭化水素、有機酸(例えば、パルミチン酸、 ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフ トンベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒド ロキシステアリン酸等)、有機酸エステル (例えば、上 記した有機酸のグリセリン、ジエチレングリコール、エ チレングリコール等のアルコールとのエステル等)、ア ルコール(例えば、ドデカノール、テトラデカノール、 ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テ トラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノー ル、ドデセノール、ミリシルアルコール、テトラセノー ル、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノー ル、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオー ル、ノナンジオール、イソフタリルアルコール、メシセ リン、テレアフタリルアルコール、ヘキサンジオール、 デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオ ール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テト ラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリ ン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニル プロピレングリコール、ビスフェノールA、パラアルフ アクミルフェノール等)、ケトン(例えば、ベンゾイル アセトン、ジアセトベンゼン、ベンソフェノン、トリコ サノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘ ントリアコンタノン、ヘプタトリアコンタノン、ステア ロン、ラウロン、ジアニソール等)、アミド(例えば、 オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸ア ミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テト ラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン

酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-

ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸

50



· · · ·

79
アミド、N, N' -エチレンビスラウリン酸アミド、N, N' -エチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -メチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -メチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -エチレンビスベへン酸アミド、N, N' -キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N' -ブチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' -ジオレイルヤンステアリルアジピン酸アミド、N, N' -ジオレイルヤ

ン酸アミド、N, N'ーキシリレンビスステアリン酸ア N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' -ジ ステアリルアジピン酸アミド、N, N' -ジオレイルセ バシン酸アミド、N, N' -システアリルセバシン酸ア ミド、N, N' -ジステアリルテレフタル酸アミド、 N, N' -ジステアリルイソフタル酸アミド、フェナセ チン、トルアミド、アセトアミド、オレイン酸2量体/ エチレンジアミン/ステアリン酸 (1:2:2のモル 比)のような2量体酸とジアミンと脂肪酸の反応生成物 テトラアミド等)、スルホンアミド (例えば、パラトル ブチルベンゼンスルホンアミド等)、シリコーン類(例 えば、シリコーンSH6018 (東レシリコーン)、シ リコーンKR215、216、220 (信越シリコー ン) 等)、クマロン類 (例えば、エスクロンG-90 (新日鐵化学)等)、コレステロール脂肪酸エステル (例えば、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸 コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン 酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシ ン酸コレステロール等)、糖類脂肪酸エステル (ステア リン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、べへ ン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン 酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン

【0073】固体インクの固体-液体相変化における相変化温度は、60 $\bigcirc$ 以上であることが好ましく、80 $\bigcirc$ 150 $\bigcirc$ であることがより好ましい。

等)が挙げられる。

酸ラクトース、ミリスチン酸ラクトース、ベヘン酸ラク

トース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース 30

【0074】上記のような固体インクジェット記録液において、加熱した溶融状態の溶媒に本発明の色素をそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0075】このような固体インクジェット記録液の具体的調製法については、特開平5-186723号、同7-70490号等の公報に記載の方法を参照することができる。

【0076】上記したような水系、油系、固体の各インクジェット記録液は、その飛翔時の粘度として40cps以下が好ましく、30cps以下であることがより好ましい。

【 0 0 7 7 】 本発明のインクジェット記録液は、その飛類 (例) 翔時の表面張力として 2 0 d y n / c m以上が好まし類 (例) く、 3 0 ~ 8 0 d y n / c mであることが、より好まし 50 られる。

【0078】本発明の色素は、全インクジェット記録液量の $0.1\sim25$ 重量%の範囲で使用されることが好ましく、 $0.5\sim10$ 重量%の範囲であることがより好ましい。

30

【0079】本発明のインクジェット記録液においては、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗10 調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を添加することもできる。

【0080】本発明のインクジェット記録液は、その使用する記録方式に関して特に制約はないが、特にオンデマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクとして好ましく使用することができる。オンデマンド型方式としては、電気ー機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電気ー熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができる。

【0081】本発明の感熱記録材料は支持体上に本発明の一般式(1)で表わされるスクアリリウム化合物を含有する感熱転写層から構成される。該感熱転写層は本発明の化合物をバインダーと共に溶剤中に溶解することによって、或いは溶媒中に微粒子状に分散させることによって感熱転写層形成用インク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。感熱転写層の厚さは乾燥膜厚で0.1~10μmが好ましい。

【0082】前記バインダーとしてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。

【0083】これらのバインダーは、一種または二種以上を有機溶剤に溶解して用いるだけでなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。

【0084】バインダーの使用量としては支持体 $1m^2$ 当たり $0.1\sim20g$ が好ましい。

【0085】前記有機溶媒としては、アルコール類(例えばエタノール、プロパノール)、セルソルブ類(例えばメチルセルソルブ)、芳香族類(例えばトルエン、キシレン)、エステル類(例えば酢酸エステル)、ケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が挙げてカス

-

31

【0086】前記支持体としては、寸法安定性がよく、記録の際感熱ヘッド等の加熱に耐えるものであればよいが、コンデンサー紙、グラシン紙のような薄葉紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネートような耐熱性のプラスチックフィルムが好ましく用いられる。支持体の厚さは、2~30μmが好ましく、また支持体にはバインダーとの接着性の改良や色素の支持体への転写、染着を防止する目的で選択されたポリマーからなる下引き層を有することが好ましい。さらに支持体の裏面(感熱転写層と反対側)には、ヘッドが支持体10に粘着するのを防止する目的でスリッピング層を有してもよい。

【0087】本発明の感熱転写記録材料は、後述する受像材料に普通紙の如く受像層を特に設けていないものを用いる目的で、感熱転写層上または感熱転写層が塗設されてなる支持体上の別層に特開昭59-106997号公報に記載されているような熱溶融性化合物を含有する熱溶融性層を有してもよい。この熱溶融性化合物としては、65~150℃の温度で溶融する無色または白色の化合物が好ましく用いられ、例えばカルナバロウ、蜜ロウ、カンデリンワックス等のワックス類が挙げられる。

【0088】なお、これらの熱溶融性層には、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリエステル、酢酸ビニル等のポリマーが含有されていても良い。

【0089】本発明の感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン色素を含有するシアン感熱転写層、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ色素を含有するマゼンタ感熱転写層、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー色素を含有するイエロー感熱転写層の合計3層を支持体上の同一表面上に順次繰り返して塗設する事が好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含む感熱転写層の合計4層が同一表面上に順次繰り返して塗設されていても良い。

【0090】また、金属イオン含有化合物は受像材料中に存在させても良いし、感熱材料上に設けた熱溶融性層中に存在させても良い。前記金属イオン含有化合物は金属イオンの無機または有機の塩及び金属錯体が挙げられ、中でも有機酸の塩及び錯体が好ましい。

【0091】金属としては、周期律表の第 I ~VIII族に属する 1 価及び多価の金属が挙げられるが、中でもA l、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti及びZnが好ましく、特にNi、Cu、Cr、Co及びZnが好ましい。メタルソースの具体例としては、Ni"、Cu"、Cr"、Co"及びZn"と酢酸やステアリン酸等の脂肪族の塩、或いは安息香酸、サルチル酸等の芳香族カルボン酸の塩等が挙げられる。

【0092】本発明の光記録媒体を構成する基板としては、記録・再生に用いるレーザ光の波長領域(350~900nm)において実質的に透明(透過率が80%以上)であることが必要とされる。基板を構成する材料としては、例えばポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリサルフォン樹脂、メチルベンテンポリマー等の透明性樹脂、ガラスなどが挙げられる。なお、基板の外表面、内表面、内・外周面には、必要に応じて酸素遮断性被膜が形成されていてもよい。また、記録層が形成されていることが好ましい。

【0093】本発明の化合物を用いた記録層は、レーザ光の波長領域における消衰係数kが光記録媒体の記録層として好ましいものとなり、記録のために好適な光吸収性と再生のために好適な反射率とを兼ね備えたものとなる。ここに、レーザ光の波長領域における記録層の消衰係数kが過大である場合には、反射率の低下を招き、反射光による再生を十分良好に行うことができない。また、消衰係数kが過小である場合には、通常の記録パワーによって記録を行うことが困難となる。消衰係数kの好ましくは0.01から0.1である。一方、レーザ光の波長領域における記録層の屈折率n(複素屈折率の実部)としては1.8~4.0であることが好ましい。

【0094】なお、本発明の光記録媒体を構成する記録層には、他の種類の色素化合物、各種樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、分散剤、酸化防止剤、架橋剤などが含まれていてもよい。

【0095】記録層は、基板の一面上に形成されていてもよく、基板の両面上に形成されていてもよい。

【0096】基板上に記録層を形成するための方法としては特に限定されるものではなく、例えばスピンコーティング法、浸せきコーティング法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーコーティング法、カーテンコーティング法など各種の方法を適用することができる。また、記録層の形成にあたって用いる溶媒としては、例えばシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチルセロソルブ等のエラル系溶媒、アルコール系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、ハロゲン化アルキル系溶媒などを挙げることができる。

【0097】記録層上には反射層が形成されていてもよい。反射層としては、例えばAu、Al-Mg合金、Al-Ni合金、Ag、PtおよびCu等の反射率の高い金属を用い、蒸着、スパッタ等の手段によって形成することができる。

【0098】反射層上には、例えば紫外線硬化樹脂等からなる保護膜が形成されていてもよい。記録層と反射層 50 の間には、これらを密着させるための接着層が設けられ 67

ていてもよい。

【0099】本発明の化合物をカラーフィルター用途に 用いるにあたり、本発明の化合物を透明樹脂へ分散させ る場合には、二本ロールミル、三本ロールミル、サンド ミル、ニーダー等の各種分散手段を使用できる。

【0100】本発明において、化合物を分散させて着色組成物にする為の樹脂ワニスとしては、従来公知のカラーフィルター用着色組成物に使用されるワニスが用いられる。又、分散媒体としては、樹脂ワニスに適切な溶剤或は水系媒体が使用される。又、必要に応じて従来公知 10の添加剤、例えば、分散助剤、平滑化剤及び密着化剤等が添加使用される。

【0101】樹脂ワニスとしては、感光性の樹脂ワニスと非感光性樹脂ワニスが使用される。感光性樹脂ワニスをしては、例えば、紫外線硬化性インキ、電子線硬化性インキ等に用いられる感光性樹脂ワニスであり、非感光性樹脂ワニスとしては、例えば、凸版インキ、平版インキ、凹版グラビヤインキ、孔版スクリーンインキ等の印刷インキに使用するワニス、電着塗装に使用するワニス、電子印刷や静電印刷の現像剤に使用するワニス、熱20転写リボンに使用するワニス等のいずれもが使用出来る。

【0102】感光性樹脂ワニスの例としては、感光性環 化ゴム系樹脂、感光性フェノール系樹脂、感光性ポリメ タクリレート系樹脂、感光性ポリアミド系樹脂、感光性 ポリイミド系樹脂等、及び不飽和ポリエステル系樹脂、 ポリエステルアクリレート系樹脂、ポリエポキシアクリ レート系樹脂、ポリウレタンアクリレート系樹脂、ポリ エーテルアクリレート系樹脂、ポリオールアクリレート 系樹脂等のワニスであり、更に、反応性希釈剤としてモ 30 ノマーが加えられたワニスが挙げられる。本発明の化合 物と上記のワニスにベンゾインエーテル、ベンゾフェノ ン等の光重合開始剤を加え、従来公知の方法により煉肉 することにより、本発明の感光性着色組成物とすること が出来る。又、上記の光重合開始剤に代えて熱重合開始 剤を使用して熱重合性着色組成物とすることが出来る。 上記の感光性着色組成物を用いてカラーフィルターのパ ターンを形成する場合には、透明基板上に該感光性着色 組成物をスピンコート、低速回転コーターやロールコー ターやナイフコーター等を用いて全面コーティングを行 40 うか、或は各種の印刷方法による全面印刷又はパターン よりやや大きな部分印刷を行い、予備乾燥後フォトマス クを密着させ、超高圧水銀灯を使用して露光を行ってパ ターンを焼き付けする。次いで現像及び洗浄を行い、必

第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀 紫外線吸収剤 (UV-1) 高沸点有機溶媒 (Oil-1) ゼラチン

第2層:中間層

要に応じポストベークを行うことによりカラーフィルターのパターンを形成することが出来る。

【0103】非感光性の樹脂のワニスの例としては、セルロースアセテート系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、スチレン系(共)重合体、ポリビニールブチラール系樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ樹脂変性ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリルポリオールウレタン系樹脂、可溶性ポリアミド系樹脂、可溶性ポリイミド系樹脂、可溶性ポリアミドイミド系樹脂、可溶性ポリエステルイミド系樹脂、可溶性ポリアミドイミド系樹脂、可溶性ポリエステルイミド系樹脂、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、スチレンーマレイン酸エステル系共重合体の水溶性塩、(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体の水溶性塩、水溶性アミノアルキッド系樹脂、水溶性アミノポリエステル系樹脂、水溶性ポリアミド系樹脂等が挙げられ、単独或は組み合わせて使用される。

【0104】上記の非感光性着色組成物を用いてカラーフィルターのパターンを形成する場合には、透明基板上に該非感光性着色組成物、例えば、カラーフィルター用印刷インキを用いて上記した各種の印刷方法にて直接基板に着色パターンを印刷する方法、カラーフィルター用水性電着塗装組成物を用いて電着塗装により基板に着色パターンを形成させる方法、電子印刷方法や静電印刷方法を用いたり、或は転写性基材に上記の方式等で一旦着色パターンを形成させてからカラーフィルター用基板に転写する方法等が挙げられる。次いで常法に従い必要に応じてベーキングを行ったり、表面の平滑化の為の研磨を行ったり、表面の保護の為のトップコーティングを行う。又、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGBカラーフィルターを得る。

# [0105]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本 発明の態様が実施例に限定されるものではない。

【0106】実施例1 (ハロゲン化銀写真感光材料) 実施例1-1

下引き層を施したトリアセチルセルロースフィルム支持 体上に下記に示すような組成の各層を順次支持体側から 形成して多層カラー写真感光材料試料101を作製し た。

【0107】添加量は特に記載のない限り1m<sup>2</sup>当たりのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示し、増感色素は銀1モル当たりのモル数で示した。

[0108]

0.16

0.20

0.12

1.53

```
色汚染防止剤 (SC-1)
                                        0.06
  高沸点有機溶媒 (Oil-2)
                                        0.08
  ゼラチン
                                        0.80
 第3層:低感度赤感性層
  沃臭化銀乳剤 (平均粒径 0.38 μm, 沃化銀含有率 8.0モル%)
                                        0.43
  沃臭化銀乳剤 (平均粒径 0.27 μm, 沃化銀含有率 2.0モル%)
                                        0.15
  增感色素 (SD-1)
                                    2. 8 × 10<sup>-4</sup>
  増感色素 (SD-2)
                                    1. 9×10<sup>-1</sup>
  增感色素 (SD-3)
                                    1. 9 X 1 0<sup>-1</sup>
  増感色素(SD-4)
                                   1. 0×10<sup>-1</sup>
  シアンカプラー (C-1)
                                       0.56
  カラードシアンカプラー (CC-1)
                                      0.021
  D I R化合物 (D-1)
                                      0.025
  高沸点溶媒 (Oil-1)
                                        0.49
  ゼラチン
                                        1.14
第4層:中感度赤感性層
  沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.52 μm, 沃化銀含有率8.0モル%)
  沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.38 μm, 沃化銀含有率8.0モル%)
                                       0.22
 增感色素 (SD-1)
                                   2. 3×10<sup>-4</sup>
 增感色素 (SD-2)
                                   1. 2×10<sup>-1</sup>
 增感色素 (SD-3)
                                   1. 6×10<sup>-1</sup>
 シアンカプラー (C-1)
                                       0.45
 カラードシアンカプラー (CC-1)
                                      0.038
 DIR化合物 (D-1)
                                      0.017
 高沸点溶媒 (O i l - 1)
                                       0.39
 ゼラチン
                                       1.01
第5層:高感度赤感性層
 沃臭化銀乳剤 (平均粒径1.00 μm, 沃化銀含有率8.0モル%)
 增感色素 (SD-1)
                                   1. 3×10<sup>-1</sup>
 増感色素 (SD-2)
                                   1. 3×10<sup>-1</sup>
 增感色素 (SD-3)
                                   1. 6×10<sup>-4</sup>
 シアンカプラー (C-2)
                                       0.20
 カラードシアンカプラー (CC-1)
                                      0.034
 DIR化合物(D-3)
                                      0.001
 高沸点溶媒 (Oil-1)
                                       0.57
 ゼラチン
                                       1.10
第6層:中間層
 色汚染防止剤 (SC-1)
                                     0.075
 高沸点有機溶媒 (Oil-2)
                                      0.095
 ゼラチン
                                       1.00
第7層:中間層
 ゼラチン
                                       0.45
第8層:低感度緑感性層
- 沃臭化銀乳剤(平均粒径0.38μm, 沃化銀含有率8.0モル%)
```

0.64

0.20

```
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 0. 27 μm, 沃化銀含有率 2. 0 モル%)
                                      0.21
 増感色素 (SD-4)
                                  7. 4×10<sup>-4</sup>
                                  6. 6 × 10<sup>-4</sup>
 増感色素 (SD-5)
 マゼンタカプラー (C-3)
                                      0.20
 マゼンタカプラー(C-4)
                                      0.48
 カラードマゼンタカプラー (CM-1)
                                      0.12
                                      0.81
 高沸点溶媒 (Oil-2)
 ゼラチン
                                      1.89
第9層:中感度緑感性層
 沃臭化銀乳剤 (平均粒径 0. 59 μ m, 沃化銀含有率 8. 0 モル%)
                                  1. 5 × 10<sup>-1</sup>
 增感色素 (SD-6)
 增感色素 (SD-7)
                                  1. 6 × 10<sup>-4</sup>
                                  1. 5 × 10<sup>-4</sup>
 增感色素 (SD-8)
                                    0.043
 マゼンタカプラー (C-3)
 マゼンタカプラー(C-4)
                                       0..1
                                    0.039
 カラードマゼンタカプラー (CM-2)
                                    0.021
 DIR化合物 (D-2)
 DIR化合物 (D-3)
                                    0.002
                                     0.37
 高沸点溶媒 (Oil-2)
                                      0.76
 ゼラチン
第10層: 高感度緑感性層
 沃臭化銀乳剤 (平均粒径1.00μm, 沃化銀含有率8.0モル%)
                                      1.46
                                0. 93×10<sup>-4</sup>
 増感色素 (SD-6)
                                0. 97×10<sup>-4</sup>
 增感色素 (SD-7)
                                0. 93×104
 增感色素 (SD-8)
                                    0.085
 マゼンタカプラー(C-3)
 マゼンタカプラー (C-4)
                                    0.128
 カラードマゼンタカプラー (CM-1)
                                    0.014
 高沸点溶媒(Oil-1)
                                     0.15
 高沸点溶媒 (O i 1-2)
                                     0.42
 ゼラチン
                                     1.08
第11層:イエローフィルター層
 黄色コロイド銀
                                     0.07
                                     0.18
 色汚染防止剤 (SC-1)
 ホルマリンスカベンジャー (HS-1)
                                     0.14
 高沸点溶媒 (Oil-2)
                                     0.21
                                     0.73
 ゼラチン
第12層:中間層
 ホルマリンスカベンジャー (HS-1)
                                     0.18
                                     0.60
 ゼラチン
第13層:低感度青感性層
 沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.59μm, 沃化銀含有率8.0モル%)
                                    0.073
 沃臭化銀乳剤 (平均粒径0. 38μm, 沃化銀含有率3.0モル%)
                                     0.16
 沃臭化銀乳剤 (平均粒径0. 27μm, 沃化銀含有率2.0モル%)
```

増感色素 (SD-9) 2. 1×10<sup>-1</sup> 增感色素 (SD-10) 2. 8 × 10<sup>-4</sup> イエローカプラー (C-5) 0.89 DIR化合物 (D-4) 0.008 高沸点溶媒 (Oil-2) 0.37 ゼラチン 1.51

# 第14層:高感度青感性層

沃臭化銀乳剤(平均粒径1.00μm, 沃化銀含有率8.0モル%)

0.95 增感色素 (SD-9) 7. 3 × 1 0 <sup>-1</sup> 增感色素 (SD-10) 2. 8 × 1 0 <sup>-1</sup> イエローカプラー (C-5) 0.16 高沸点溶媒 (Oil-2) 0.093 ゼラチン 0.80

## 第15層:第1保護層

沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.05 μm, 沃化銀含有率3.0モル%)

0.30 紫外線吸収剤 (UV-1) 0.094 紫外線吸収剤 (UV-2) 0.10 ホルマリンスカベンジャー (HS-1) 0.38 高沸点溶媒 (Oil-1) 0.10 ゼラチン 1.44

### 第16層:第2保護層

アルカリ可溶性マット剤 (平均粒径2 μm) 0.15 ポリメチルメタクリレート (平均粒径3μm) 0.04 滑り剤 (WAX-1) 0.02 ゼラチン 0.55

尚、前記の組成物の他に、塗布助剤SU-1、分散助剤 SU-2、粘度調整剤、安定剤ST-1、染料AI-1, AI-2、カブリ防止剤AF-1、重量平均分子 量:10,000及び重量平均分子量:100,000 の2種のポリビニルピロリドン (AF-2) 、及び防腐 剤DI-1及び硬膜剤を添加した。DI-1の添加量は

9. 4 m g/m<sup>2</sup>であった。

【0109】前記試料に用いた化合物の構造を以下に示

[0110] 【化16】



$$(t)C_5H_{11} \longrightarrow \begin{array}{c} C_8H_{11}(t) \\ \\ C_4H_9 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ \\ NHCONH \longrightarrow C \\ \\ CN \end{array}$$

C-2

$$(t)C_5H_{11} \longrightarrow \begin{array}{c} C_5H_{11}(t) \\ O-CHCONH \\ C_4H_9 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ OCH_2COOCH_3 \end{array}$$

C-3
NHCONHCOCH<sub>2</sub>O
C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>(t)
C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>(t)

[0111]

【化17】

$$\begin{array}{c|c} CM-1 \\ CH_3O & \longrightarrow & N=N \\ O & N & N \\ \hline & O & N & N \\$$

$$CM-2$$

$$CH_3O \longrightarrow N=N \longrightarrow I \longrightarrow NH \longrightarrow C_8H_{1,1}(1)$$

$$CI \longrightarrow N \longrightarrow NHCO(CH_2)_3O \longrightarrow C_9H_{1,1}(1)$$

$$CI \longrightarrow CI \longrightarrow CI$$

【0112】 【化18】

20

30

SU-1

NaO<sub>3</sub>S-CHCOOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> CH<sub>2</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>17</sub>

[0115]

[0116]

# DI-1(下記3成分の混合物)

# 成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比) 【化23】

# [0117]

### Al – 1

### AI - 2

【0118】さらに、試料101の第11層に黄色コロイド銀に代えて表1に示す化合物の固体微粒子分散物を添加し、試料102~118を作製した。固体微粒子分散物の調製は後述の方法に従い、添加量は試料101に添加した黄色コロイド銀と同じ吸光度を示す量とした。【0119】(固体微粒子分散物の調製法)染料の固体

微粒子分散物は、世界特許 8 8 / 0 4 7 9 4 号に記載された方法に準じて作製した。即ち、60 m l のスクリュウキャップ容器に、水21.7 m l および界面活性剤Triton X-200 (Rohm & Haas社製)の6.7%溶液2.65 gとを入れ、この溶液に乳鉢にて粉末化した染料1.0 gを入れ、酸化ジルコニウ



ムビーズ (2 mm径) 40 mlを添加した。キャップを 閉めてボールミルに置き、室温で4日間分散したのち、 12.5%ゼラチン水溶液8.0gを加えてよく混合 し、酸化ジルコニウムビーズを濾過してのぞき、染料の 固体微粒子分散物を得た。

【0120】以上のようにして作製された試料をフレッ シュ試料として、白色光にてウエッジ露光を行い、下記 に示す発色現像処理を施して、染料の緑感光性層の感度 SGへの影響を評価した。感度はカブリ+0.3の濃度 を与える露光量の逆数で表した。またこの試料の最小黄 10 処理は以下の要領にて行った。 色濃度を測定し、これを青感光性層のカブリDBとして

比較した。

【0121】また、上記フレッシュ試料と同様に作製し た試料を温度50℃、相対湿度80%の条件下で3日間 保存したのち、フレッシュ試料と同様に露光および下記 の発色現像処理を施して、経時による青感光性層の感度 低下を $\Delta$ SBで示して比較した。ここで $\Delta$ SBとは以下 に定義される値である。

【0122】 ΔSB= (保存試料の青感光性層感度) / (フレッシュ試料の青感光性層感度) ×100発色現像

[0123]

(処理工程)

I	程	処理時間	処理温度	補給量*
発色	現像	3分15秒	38±0.3℃	780ml
漂	白	45秒	38±2.0℃	150ml
定	着	1分30秒	38±2.0℃	8 3 0 m l
安	定	60秒	38±5.0℃	8 3 0 m 1
乾	燥	60秒	55±5.0℃	

\*補充量は感光材料1m'当りの値である。

【0124】発色現像液の組成を以下に示す。

[0125]

〈処理剤の調製〉

(発色現像液組成)

水	800m1
炭酸カリウム	3 0 g
炭酸水素ナトリウム	2.5 g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3 g
<b>沃化カリウム</b>	1. 2 m g
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6 g
4-アミノ $-3-$ メチル $-$ N $-$ エチル $-$ N $-$ ( $β-$ ヒドロ	ュキシエチル)
アニリン硫酸塩	4.5 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1. 2 g
水を加えて1.01に仕上げ、水酸化カリウム又は20%	6硫酸を用いて p H 1
. 06に調整する。	

# [0126]

(免巴克像佣尤根租队)	
水	800ml
炭酸カリウム	35 g
炭酸水素ナトリウム	3. 0 g
亜硫酸カリウム	5.0g
臭化ナトリウム	0.4g
ヒドロキシアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノー3-メチルーN-エチルーN- (β-ヒドロキシ	エチル)
アニリン硫酸塩	6.3g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	3.0g
水酸化カリウム	2. 0 g
水を加えて1.01に仕上げ、水酸化カリウム又は20%硫酸	を用いてpH

0.18に調整する。

# [0127]

## (漂白液組成)

水	700ml
1, 3 - ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	125 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸ナトリウム	40 g
臭化アンモニウム	150 g
<b>氷酢酸</b>	40 g
水を加えて1、01に仕上げ、アンモニア水又け氷酢酔を用	いてカサイーイは

水を加えて1.01に仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.4に 調整する。

# [0128]

# (漂白補充液組成)

*	700ml
1, 3 - ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	175 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸ナトリウム	50g
臭化アンモニウム	200g
<b>氷酢酸</b>	56 g
水を加えて1.01に仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用	いてpH4.4

水を加えて1.01に仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.4に 調整する。

# [0129]

## (定着液処方)

水	800ml
チオシアン酸アンモニウム	1 2 0 g
チオ硫酸アンモニウム	150 g
亜硫酸ナトリウム	1 5 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
水を加きて1 01241年	7).7-94.74.1.74.4. M

水を加えて1.01に仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH6.2に調整する。

# [0130]

# (定着補充液処方)

水	800ml
チオシアン酸アンモニウム	150 g
チオ硫酸アンモニウム	180 g
亜硫酸ナトリウム	20 g
エチレンジアミン四酢酸	2 0

水を加えて1.01に仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH6.5に調整する。

# [0131]

## (安定液及び安定補充液処方)

水	900	m l
p-オクチルフェノール・エチレンオキシド・10モル付加物	2.	0 g
ジメチロール尿素	Ο.	5 g
ヘキサメチレンテトラミン	ο.	2 g
1,2ーベンゾイソチアゾリン-3-オン	Ο.	1 g
シロキサン (UCC製L-77)	Ο.	1 g
アンモニア水	0. 5	m l
水を加えて1.01に仕上げ、アンモニア水又は50%硫酸を月	引いて	рН8.
5に調整する。		-

【化24】

比較染料1

51

【0134】 【表1】

比較染料2

$$0 \longrightarrow CH \longrightarrow N(G_2H_5)_2$$

•								
	44	7	マゼンタカプラー					備考
試料	第11層	第8層	第9層	第10層	DB	ΔS	SG	VIII3
101	黄色コロ	C - 4(0.3)	C-4(0.3)	C-4(0.6)	0.13	<b>\$2</b>	100	比較例
	イド銀	C-3(0.7)	C = 3(0.7)	C - 3(0.4)				
102	比較染料	C-4(0.3)	C-4(0.3)	C-4(0.6)	0.09	88	105	比較例
	1	C-3(0.7)	C - 3(0.7)	C-3(0.4)			,	
103	比較染料	C-4(0.3)	C-4(0.3)	C-4(0.6)	0.10	86	110	比較例
	2	C-3(0.7)	C-3(0.7)	C-3(0.4)				
104	化合物	C-4(0.3)	C - 4(0.3)	C-4(0.5)	0.03	95	116	本発明
	1 – 4	C-3(0.7)	C = 3(0.7)	C = 3(0.4)				
105	化合物	C = 4(0.3)	C = 4(0.3)	C = 4(0.6)	0.02	94	117	本発明
	1 21	C-3(0.7)	C-3(0.7)	C - 3(0.4)				
106	化合物	C-4(0.3)	C-4(0.3)	C-4(0.6)	0.03	96	117	本発明
	1 - 26	C-3(0.7)	C - 3(0.7)	C-3(0.4)				
107	化合物	C-4(0.3)	C-4(0.3)	C-4(0.6)	0.02	95	118	本発明
	1 -29	C = 3(0.7)	C - 3(0.7)	C = 3(0.4)				
108	化合物	C-4(0.3)	C-4(0.3)	C - 4 (0.6)	0.02	94	115	本発明
1	1 -47	C-3(0.7)	C-3(0.7)	C-3(0.4)				

10

【0135】表1に示した結果から明らかなように、黄色コロイド銀に代わる本発明の染料分散物においては、従来より公知の染料と比較して青感光性層のカブリおよび感光材料の保存時の好ましくない青感光性層の感度の変動が改善されていることがわかる。

【0136】また本発明の染料分散物を使用した感光材料は緑色感度が高いことがわかる。このことから、黄色コロイド銀が青色光領域より長波長側の光を吸収してしまうために生じていた緑色感度の低下が改善されていることがわかる。

# 【0137】実施例1-2

本発明の実施例1-1における感光材料と同じ構成の試料を、実施例1-1の処理工程における発色現像工程の

時間を1分30秒、発色現像液の温度を45℃にした以外は本発明の実施例1-1と同様に処理したところ、本発明の効果は本発明の実施例1-1と同様に発現した。

【0138】実施例2 (カラートナー)

実施例2-1

ボリエステル樹脂 100部、着色剤を下記に示す添加部数、ポリプロピレン 3 部とを、混合、練肉、粉砕、分級し、平均粒径 8.5 μ mの粉末を得た。更にこの粉末 1 20 00部と、シリカ微粒子(粒子径 12 n m、疎水化度 6 0) 1.0部とをヘンシェルミキサーで混合し、カラートナーを得た。

[0139]

着色剤添加部数 イエロー 本発明色素 1-25 4部 比較用 Y 顔料 および染料 8部

マゼンタ 本発明色素 1-11 2部

比較用M顔料および染料 8部

シアン 本発明色素 1-19 2部

比較用C顔料および染料 3部

〈キャリアの製造〉スチレン/メチルメタクリレート= 6/4の共重合体微粒子40g、比重5.0、重量平均径 $45\mu$ m、1000 エルステッドの外部磁場を印加したときの飽和磁化が25e mu/gのCu-Znフェライト粒子1960gを高速攪拌型混合機に投入し、品温30で15分間混合した後、品温を105℃に設定し、機械的衝撃力を30分間繰り返し付与し、冷却しキ

ャリアを作製した。

【0140】〈現像剤の作製〉上記キャリア418.5gと、各トナー31.5gとをV型混合機を用いて20分間混合し、実写テスト用の現像剤を作製した。

【0141】《評価装置、条件》実施例に於いては、画 30 像形成装置としてKonica 9028 (コニカ社 製)を用いて実写評価を行った。

. ...

【0142】《評価項目、方法》テストは本発明のカラートナーを用いた現像剤によって、上記画像形成方法により紙および〇HP上に、それぞれ反射画像(紙上の画像)および透過画像(〇HP画像)を作製し以下に示す方法で評価した。なお、トナー付着量は0.7±0.05(mg/cm²)の範囲で評価した。

【0143】彩度: Macbeth Color-Eye 7000を用いて、作製した紙上の画像の彩度を測定し、比較した。

【0144】耐光性:スガ試験機社製「キセノンロング 10 ライフウェザーメーター」 (キセノンアークランプ、7 0000ルックス、44.0℃) による7日間の暴露試 験を行った後、同じくMacbeth Color-E ye 7000により試験前の画像との色差を測定し、 比較した。

【0145】透明性:OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、イエロー570nm、マゼンタ650nm、シアン500nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。

【0146】色相変化: Macbeth Color-Eye 7000を用いて、作製した紙およびOHP画 像の色相差を測定し、比較した。

【0147】以上の、結果を表2に示す。

[0148]

【表2】

	本発明色素または C.I.No.	彩度	耐光性	透明性	色相
実施例1	1 -25	98.4	0.1	81.0	-2.0
比較例 1	C.I.PIGNENT YELLOW 10	74.2	0.1	61.1	-6.5
比較例2	C.I.PIGNENT YELLOW 17	84.4	0.1	60.5	-2.8
比較例3	C.I.PIGNENT YELLOW 154	69.4	0.2	60.4	-5.7
比較例4	C.I.PIGNENT YELLOW 185	97.7	1.1	46.1	-8.0
比較例5	C.I.PIGNENT YELLOW 29	92.2	8.0	73.3	11.9
実施例2	1 -11	83.0	0.1	70.0	-9.8
比較例6	C.I.PIGHENT RED 57:1	72.0	2.1	55.0	-11.4
比較例7	C.I.PIGNENT RED 81:1	74.8	4.5	57.3	-30.5
比較例8	C.I.PIGNENT RED 122	75.2	0.1	64.1	-13.3
比較例 9	C.I.PIGNENT RED 155	76.1	6.4	69.4	-12.4
実施例3	1 19	58.8	0.1	87.6	-11.8
<b>比较例 10</b>	C.I.PIGNENT BLUE 1	55.8	2.4	70.3	-22.4
<b>比較例 11</b>	C.I.PIGHENT BLUE 15:3	53.1	0.1	82.1	-35.4
比較例 12	C.I.PIGNENT BLUE 38	50.0	7.0	85.6	-36.7
比較例 13	C.I.PIGNENT BLUE 70	48.4	8.2	84.4	-12.5

【0149】表2から明らかなように、本発明のカラートナーを用いることにより予め着色剤を加工しなくても忠実な色再現と高いOHP品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

【0150】実施例3 (EL)

厚さ100 n mのITO透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10 for rまで減圧した。

【0152】次いで、化合物 (1-16) を蒸着速度 0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、発光層とした。

【0153】次いで、減圧状態を保ったまま、電子注入 輸送層として、トリス (8-キノリノラト) アルミニウ ムを蒸着速度 0.2 n m / s e c で 10 n m の厚さに蒸着した。更に減圧状態を保ったまま、M g A g (重量比 10:1) を蒸着速度 0.2 n m / s e c で 200 n m の厚さに蒸着して陰極とし、有機 E L 素子を得た。

【0154】この有機EL素子に電圧を印加して電流を 20 流したところ、14V、190mA/cm²で2100 cd·m²の赤色(発光極大波長λmax=610n m)の発光が確認され、この発光は乾燥窒素雰囲気中で 500時間以上安定していた。部分的非発光部の出現お よび成長は全くなかった。輝度の半減期は10mA/c m²の定電流駆動で100時間であった。

【0155】実施例4 (インクジェット)

表3に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、インクジェットプリンタMJ-5000C (セイコーエプソン株式会社製、電気-機械変換方式)によって、イン のジェット用専用紙スーパーファイン専用紙MJSP1 (セイコーエプソン社製)上に記録したサンプルを得た。

【0156】このサンプルを用いて、耐光性、色調(目視による)の評価を行った結果を表3に示す。尚、表3の各化合物量の単位はインクにおける重量%である。



【0157】耐光性:キセノンフェードメーターにて2 4時間爆射した後のサンプルの未爆射サンプルからの可 視領域極大吸収波長における反射スペクトル濃度の低下 率で表す。

【0158】耐光性(%)=(爆射試料極大吸収波長濃 度/未爆射試料極大吸収波長濃度) × 1 0 0

[0159]

【表3】

No.	色素番号	色素量	溶媒1	溶媒 2	界面活 性剤1	イオン 交換水	耐光性	色調	備考
1	1 – 2	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	95	鮮明な シアン	本発明
2	1 - 11	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0.	99	鮮明な マゼンタ	本発明
3	1 -21	1.4	19.0	79.0	0.6	0	97	鮮明な イエロー	本発明
4	1 – 3	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	98	鮮明な マゼンタ	本発明
5	1 - 18	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	93	鮮明な シアン	本発明
8	比較1	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	73	くすんだ マゼンタ	比較
7	比較2	1.4	19.0	9.0	0.6	70.0	21	鮮明な マゼンタ	比較

[0160]

【化25】

# 界面活性剤1:Surfynol 465(Air Products and Chemicals Inc.製)

СН3 СН3 СН3 СН3 сн₃снен₂сс≡ссен₂снен₃ (ocH2CH5)"OH (OCH2CH2)mOH

【0161】尚、被記録媒体として、スーパーファイン 専用紙MJSP1のかわりに専用光沢フィルムMJSP 4 (セイコーエプソン社製)を使用した場合にも同様の 良好な結果を得た。

においても問題なく使用でき、本発明のインクの電気ー 機械変換方式に対する高い信頼性を確認した。

トルエン

例示色素 (1-19)

メチルエチルケトン

m+n=10

【0163】実施例5(感熱記録材料)

実施例5-1

ーインクの調製ー

下記の原料を混合して本発明に係わる色素を含有する均 【0162】さらに、本プリンタにおける連続吐出試験 10 一な溶液のインクを得た。色素の溶解性は良好であり、 インク化適性も良好であった。

[0164]

0.72g

ポリビニルアセトアセタール樹脂 (KY-24, 電機化学工業製) 1.08g

26.4ml

1.6ml

【0165】上記と同様にして表4に示す色素を用いて 感熱転写記録材料-2~12を作製した。

【0166】一受像材料の作製ー

紙の両面にポリエチレンをラミネートした支持体 (片側 のポリエチレン層に白色顔料 (TiO<sub>2</sub>) と青味剤を含 む)の上に、下記組成の塗布液を乾燥後の塗布量が7. 2gになるように塗布乾燥し、受像材料-1を作製し 20 た。

[0167]

- 感熱転写記録材料の作製-

上記インクを、厚さ4.5 μmのポリエチレンテレフタ レートベース上にワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量 が 2. 3 g/m'になるように塗布乾燥し、ポリエチレ ンフタレートフィルム上に感熱転写層を形成してなる感 熱転写記録材料-1を作製した。なお、上記ポリエチレ ンテレフタレートベースの裏面には、スティキング防止 層としてシリコン変性ウレタン樹脂(SP-2105. 大日精化製)を含むニトロセルロース層が設けられてい る。

メタルソース (MS-1)

ポリビニルブチラール樹脂 (BX-1、積水化学工業製)

ポリエステル変成シリコン

4.0 g

6. 0 g

0.3g

[0168] 【化26】

ć

MS-1
$$Ni^{2+} \begin{pmatrix} C_7H_{15} & COOCH_3 \\ C_7H_{15} & CH_3 \end{pmatrix}_3$$

【0169】-感熱転写記録方法-

前記感熱転写記録材料と受像材料とを重ね、感熱ヘッドを感熱転写記録材料の裏面からあてて、サーマルブリンターで画像記録を行ない、階調性の優れた画像-1~12を得た。記録後、画像の最大濃度、記録材料の感度及び画像保存性について下記に従って評価した。結果を表104に示す。

【0170】最大濃度の評価:X-rit310TRにより画像の最大反射濃度(通常、印加時間が最大の部

### 分)を測定した。

【0171】感度の評価:感熱転写記録材料-11で形成される画像の濃度が1.0となる時の印加エネルギーを1とした時の各材料の相対的な印加エネルギーを求めた。数字が小さいほど感度が高いことを示す。

【0172】耐光性:得られた画像に対してキセノンフェードメーターで5日間光照射を行い耐光性を評価した。光照射後の色素残存率の結果を表4に示す。尚、色素残存率は光照射前の濃度をD0、光照射後の濃度をDとしてD/D0×100で表す。

[0173]

【表4】

画像 No.	感熱転写記録材料	色素	最大濃度	感度	耐光性
1	1	1 -20	2.65	0.68	90.1%
2	2	1 - 2	2.23	0.80	87.8%
3	3	1 -11	2.44	0.60	89.2%
4	4	1 - 17	2.49	0.65	90.2%
5	5	1 -23	2.71	0.66	86.5%
6	6	1 -26	2.33	0.70	88.9%
7	7	1 -30	2.33	0.68	82.6%
8	8	1 - 7	2.33	0.72	90.2%
9	9	1 - 15	2.33	0.68	88.9%
10	10	1 -24	2.33	0.71	87.6%
11	11	比較(A)	1.87	1.00	92.3%
12	12	比較(B)	2.17	0.80	22.8%

[0174]

【化27】

### 比較色素

(A)
$$H_3C$$

$$N=N$$

$$OC_5H_{11}$$

【 0 1 7 5 】表4が示す通り、本発明の色素を用いた感 熱転写記録材料は感度が高く、高濃度で画像保存性の良 好な画像を得ることが出来る。

### 【0176】実施例5-2

前記実施例5-1の受像材料の作製において、さらに受像材料-1からメタルソースを除いた以外は受像材料-201と同じ組成の受像材料-2を作製した。

【0177】定着性評価:実施例5-1で得られた画像の受像面と前記受像材料-2の受像面を重ね合わせて40℃で20kg/m²の加重を加えて48時間放置した後、引きはがして該受像材料-2への色素の転移を目視

で観察した。

【0178】その結果、本発明の感熱転写記録方法で記録した画像はいずれも受像材料-2への色素転移は認められなかったが、画像-12では色素の転移が認められた。即ち、本発明の感熱転写記録方法に従えば定着性の優れた画像が得られることが分かる。

### 【0179】実施例6 (光記録媒体)

実施例6-1

光記録媒体の製造及び評価1

直径5インチのグルーブつきポリカーボネート基板上に 本発明のスクアリリウム化合物 (1-11) を用いて記



録層を塗布し、反射層(Au、厚さ1000Å)、保護 膜(紫外線硬化樹脂、厚さ5μm)を定法にしたがって 順次形成し、本発明の光記録媒体1を製造した。比較と して、比較化合物 (C) を記録層に用いて同様に光記録 媒体2を製造した。反射率を測定したところ、光記録媒 体1、及び2の両者とも70%以上を示した。これらの 試料に633nmの半導体レーザによりパワーを変化さ せて情報記録し、0.8mWで再生を行った。また、キ セノンフェードメータを使用し、7万ルクス、30時間 の光曝射を行った後に同様の記録再生実験を行った。表 10 5にその結果を示す。

【0180】実施例6-2

光記録媒体の製造及び評価2

上記実施例6-1において用いた化合物1-11の代わ りに、1-7及び金属イオン供給化合物 N.i (CH,C OCHCOCH,) な途布液に添加して調製したほかは 同様にして、本発明の光記録媒体3を製造した。この試 料に780nmの半導体レーザによりパワーを変化させ て情報記録し、O.8mWで再生を行った。また、この 試料に実施例6-1と同様に記録、再生実験を行った。 結果を表5に併せて示す。

[0181] 【表5】

	光躁射前		光曝射後	
	最低記録 パワー	再生回数	最低記録 パワー	再生回数
本発明の光記録媒体1	7 m W	106 回以上	7 m W	106 回以上
本発明の光記録媒体3	7 m W	106 回以上	7 m W	106 回以上
比較の光記録媒体 2	7 m W	104回以下	記錄不可	再生不可

[0182] 【化28】 比較化合物(C)

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【0183】表5の結果から明らかなように、本発明の 光記録媒体1はDVD規格を、3はCD規格を満足する 良好な記録・再生を行うことができたほか、特に耐光性 に優れた安定した記録・再生特性を有することが明らか となった。

【0184】上記に用いた例示色素代わりに他の例示色 素 (1-7、1-14、1-19、1-23、1-3

0) を用いた場合でも同様の結果を得た。

【0185】一方、比較の光記録媒体2はレーザの再生 光で反射率が低下し、再生不良を起こした他、キセノン フェードメータによる光曝射でも記録できなくなる現象 がみられた。

【0186】実施例7 (カラーフィルター)

RGBカラーフィルターを得る為に、下記の方法により 20 ガラス板上に赤色 (R) モザイク状パターン、緑色

(G) モザイク状パターン及び青色 (B) モザイク状パ ターンを形成させた。下記に示した成分を使用して、赤 色 (R) 、緑色 (G) 及び青色 (B) のカラーフィルタ 一用感光性コーティング剤を調製した。使用した感光性 ポリイミド樹脂ワニスは、光増感剤を含む感光性ポリイ ミド樹脂ワニスである。

[0187]

-カラーフィルター用感光性コーティング剤成分-

R-1:

例示色素1-6 10部 感光性ポリイミド樹脂ワニス 50部 N-メチル-2-ピロリドン 40部 G-1:例示色素1-10 10部 感光性ポリイミド樹脂ワニス 50部 N-メチル-2-ピロリドン 40部 B-1: 例示色素1-25 10部 感光性ポリイミド樹脂ワニス 50部 N-メチル-2-ピロリドン 40部

シランカップリング剤処理を行ったガラス板をスピンコ ーターにセットし、上記のR-1の赤色のカラーフィル ター用感光性コーティング剤を最初300rpmで5秒 30 ザイク状のパターンを有するフォトマスクを密着させ、

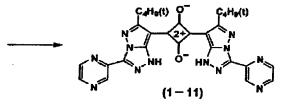
間、次いで2000rpmで5秒間の条件でスピンコー トした。次いで80℃で15分間プリベークを行い、モ 超高圧水銀灯を用い900mJ/cm<sup>2</sup>の光量で露光を行った。次いで専用現像液及び専用リンスで現像及び洗浄を行い、ガラス板上に赤色のモザイク状パターンを形成させた。引き続いて緑色モザイク状パターン及び青色のモザイク状パターンを上記のG-1の緑色及びB-1の青色のカラーフィルター用感光性コーティング剤を用いて上記の方法に準じて塗布及び焼き付けを行い、次いで常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGBカラーフィルターを得た。上記で得られたカラーフィルターは優れた分光カーブ特性を有し、耐光性及び耐熱性等の堅牢性に優れ、又、光の透過性にも優れた性質を有

61

し、液晶カラーディスプレイ用カラーフィルターとして 優れた性質を有していた。

【0188】また上記1-6、1-10、1-25の組み合わせ代わりに他の例示色素(1-18、1-27、1-26)の組み合わせを用いた場合でも同様の結果を得た。

【0189】実施例8 (化合物) 実施例8-1 化合物 (1-11) の合成 【0190】 【化29】



20

【0191】200mlナス型フラスコに化合物 (a) 4.25g及び化合物 (b) 1gを入れ、1-オクタノール120ml及びトルエン30ml中において150℃にて溶媒留去しながら攪拌反応を行った。溶媒の減量に併せ、随時トルエンを追加した。3時間後反応液はピンク色となり、結晶析出が見られた。放冷後、氷冷して析出した結晶を濾取した。アセトンにて洗浄を行い、乾燥した。得られた目的物 (1-11) は3.2gで収率は65.1%だった。

【0192】massスペクトルを測定したところ、FAB-Posi(マトリックス:NBA:DMSO)にて563にピークが見られた。同じくFAB-Nega(マトリックス:Gly:DMSO:MeOH)にて561にピークが見られた。

【0193】吸収測定を行ったところ $\lambda$  max=565 nm (DMF)、 $\epsilon$ =67300であった。

【0194】実施例8-2 化合物 (1-18) の合成【0195】

【化30】

(1 - 18)

【0196】200mlナス型フラスコに化合物 (c) 4.58g及び化合物 (b) 1gを入れ、1-オクタノール120ml及びトルエン30ml中において150℃にて溶媒留去しながら攪拌反応を行った。溶媒の減量 120 に併せ、随時トルエンを追加した。3時間後反応液は水色となり、結晶析出が見られた。放冷後、氷冷して析出した結晶を濾取した。アセトンにて洗浄を行い、乾燥した。得られた目的物 (1-18) は4.2gで収率は80.0%であった。

【0197】massスペクトルを測定したところ、FAB-Posi (マトリックス:NBA:DMSO) にて601にピークが見られた。同じくFAB-Nega (マトリックス:Gly:DMSO:MeOH) にて5



99にピークが見られた。吸収測定を行ったところ1 m 2 x = 5 3 2 n m (MeOH) であった。

【0198】実施例8-3 化合物 (1-24) の合成

[0199] [化31]

(1-24)

【0200】200mlナス型フラスコに化合物(d) 1.3g及び化合物(b)0.5gを入れ、1ーオクタ ノール120ml及びトルエン30ml中において15 0度にて溶媒留去しながら攪拌反応を行った。溶媒の減 量に併せ、随時トルエンを追加した。3時間後反応液は 赤色になり、結晶析出が見られた。放冷後、氷冷して析 出した結晶を濾取した。アセトンにて洗浄を行い、乾燥 10 した。得られた目的物(1-24)は0.83gで収率 は52.0%だった。

【0201】massスペクトルを測定したところ、FAB-Posi (マトリックス:NBA:DMSO) にて367のピークが見られた。同じくFAB-Nega (マトリックス:Gly:DMSO:MeOH) にて365にピークが見られた。

【0202】吸収測定を行ったところ $\lambda$  max = 531 nm (MeOH)、  $\epsilon$  = 57300であった。

[0203]

【発明の効果】■耐拡散性に優れた染料を提供すること

ができ、カブリが少なく高感度で、かつ経時安定性の改 良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することがで きた。

64

【0204】■本発明により、結着樹脂中に充分分散しながら優れた耐光性を示す着色剤を用いることで、予め着色剤を加工しなくても彩度が高くさらに耐光性が良好であり、OHP画像における色相変化が小さくかつ透明性が高いカラートナーを提供することができフルカラートナーとして使用するのに適している。

【0205】■本発明のインクジェット記録液および記録方法を用いることで、耐光性と色調に優れた記録画像が得られる。

【0206】■本発明による感熱転写記録材料及びこの 記録材料を用いた感熱転写記録方法は定着性や耐光性等 の画像保存性に優れた画像を得ることができ、インクシ ートの保存性が良好で且つ高感度記録が可能で、且つ2 20 次吸収の少ない、色再現上好ましい色相の画像を得ることが出来る。

### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 FΙ 識別記号 テーマコード(参考) G03C 1/83 **B41M** Y 5D029 5/26 G 0 3 G 9/08 101K G 1 1 B 7/245 1 6 G 0 3 G 9/08

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 Fターム(参考) 2H005 AA21 CA21

2H023 FD01

2H111 BA38

4H006 AA01 AA03 AB76 AB78 AB99

4H056 CA01 CA02 CA05 CB01 CC02

CC04 CC05 CC08 CD02 CD04

CD05 CE01 CE02 CE03 CE07

DD06 DD07 DD19 DD23 DD28

DD29 FA01 FA03 FA05 FA10

5D029 JA04